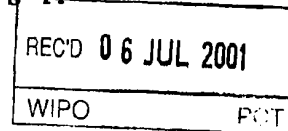


PCT/JP 01/04132

日 本 国 特 許 庁 17.05.01  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office



出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 5月17日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-144397

出 願 人  
Applicant(s):

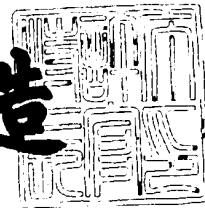
鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 6月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3053685

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-4173

【提出日】 平成12年 5月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 33/00

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県神戸市須磨区中島町 2 - 5 - 1 9

    【氏名】 三枝 一範

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県加古川市別府町新野辺 1 3 7 4 - 2 7

    【氏名】 井口 裕一

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 4 - 2 - 3 1

    【氏名】 角倉 護

【特許出願人】

    【識別番号】 000000941

    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

    【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005027

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 共重合体組成物及びそれを含む塩化ビニル系樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)50～100重量%、芳香族ビニル単量体(a-2)0～50重量%、単量体(a-1)および単量体(a-2)と共重合可能なビニル単量体(a-3)0～20重量%、ならびに多官能性単量体(a-4)0～5重量%からなる単量体混合物(a)を重合して得られる重合体であって、ガラス転移温度が0℃以下であるゴム状重合体(a')50～90重量%をコア層として含み、メタクリル酸アルキルエステル単量体(b-1)10～100重量%、アクリル酸アルキルエステル単量体(b-2)0～60重量%、芳香族単量体(b-3)0～90重量%、シアン化ビニル単量体(b-4)0～25重量%ならびにメタクリル酸アルキルエステル単量体(b-1)、アクリル酸アルキルエステル単量体(b-2)、単量体(b-3)および単量体(b-4)と共重合可能なビニル単量体(b-5)0～20重量%からなる単量体混合物(b)を重合して得られる重合体(b')10～50重量%をシェル層として含むコア-シェル型のグラフト共重合体であって、平均粒子径が0.15μm以上のグラフト共重合体(A)と、

前記ゴム状重合体(a')50～90重量%をコア層として含み、前記重合体(b')10～50重量%をシェル層として含むコア-シェル型のグラフト共重合体であって、平均粒子径が0.03～0.13μmのグラフト共重合体(B)を含有してなり、

前記グラフト共重合体(A)のグラフト共重合体(A)と前記グラフト共重合体(B)との合計量に対する割合： $(A) / ((A) + (B))$ が5重量%以上50重量%未満であることを特徴とするグラフト共重合体組成物。

【請求項2】 グラフト共重合体(A)のグラフト共重合体(A)とグラフト共重合体(B)との合計量に対する割合： $(A) / ((A) + (B))$ が10～40重量%であることを特徴とする請求項1記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項3】 グラフト共重合体(A)のグラフト共重合体(A)とグラフト共重合体(B)との合計量に対する割合： $(A) / ((A) + (B))$ が10～40重量%であることを特徴とする請求項1記載のグラフト共重合体組成物。

ト共重合体(B)との合計量に対する割合： $(A) / ((A) + (B))$ が15～35重量%であることを特徴とする請求項1記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項4】 グラフト共重合体(A)の平均粒子径が0.16 $\mu$ mから0.5 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項5】 グラフト共重合体(A)の平均粒子径が0.17 $\mu$ mから0.28 $\mu$ mであることを特徴とする請求項4記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項6】 グラフト共重合体(B)の平均粒子径が0.05～0.12 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項7】 単量体混合物(a)に含まれる、ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)に含まれるブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの合計量を100重量%として、該ブタジエン単量体の割合が0～25重量%であり、該アクリル酸アルキルエステル単量体の割合が75～100重量%であることを特徴とする請求項1記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項8】 単量体混合物(a)に含まれる、ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)に含まれるブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの合計量を100重量%として、該ブタジエン単量体の割合が0重量%であり、アクリル酸アルキルエステル単量体の割合が100重量%であることを特徴とする請求項7記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項9】 単量体混合物(a)に含まれる芳香族ビニル単量体(a-2)の割合が0重量%であることを特徴とする請求項1記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項10】 単量体混合物(a)に含まれるビニル単量体(a-3)の割合が0重量%であることを特徴とする請求項1記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項11】 単量体混合物(a)に含まれる多官能性単量体(a-4)の割合が0.1～3重量%であることを特徴とする請求項1記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項12】 単量体混合物(b)に含まれるメタクリル酸アルキルエス

テル単量体 (b-1) に、メチルメタクリレート単量体を 60~100 重量%の割合で含ませて用いることを特徴とする請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項 1 3】 単量体混合物 (b) に含まれるメタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) に、メチルメタクリレート単量体を 80~100 重量%の割合で含ませて用いることを特徴とする請求項 1 2 記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項 1 4】 単量体混合物 (b) に含まれるメタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) の割合が 60~100 重量%であり、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) の割合が 0~40 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項 1 5】 単量体混合物 (b) に含まれる芳香族ビニル単量体 (b-3) の割合が 0~10 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項 1 6】 単量体混合物 (b) に含まれる芳香族ビニル単量体 (b-3) の割合が 0 重量%であることを特徴とする請求項 1 5 記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項 1 7】 単量体混合物 (b) に含まれるシアン化ビニル単量体 (b-4) の割合が 0 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項 1 8】 単量体混合物 (b) に含まれるビニル単量体 (b-5) の割合が 0 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物。

【請求項 1 9】 請求項 1 に記載のグラフト共重合体組成物 1~30 重量%と塩化ビニル系樹脂 (C) 99~70 重量%からなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項 2 0】 請求項 1 9 記載の塩化ビニル系樹脂組成物を成形してなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の粒子径分布を有するグラフト共重合体組成物に関する。さらに本発明は、グラフト共重合体を特定の粒子径分布で含む塩化ビニル系樹脂組成物に関する。詳しくは、成形体に耐衝撃性を付与する目的で塩化ビニル系樹脂組成物に含有せしめて用いられ、延性的な破壊の評価の代表例である落錘強度および脆性的な破壊の評価の代表例であるシャルピー強度を良好なバランスで発現させるグラフト共重合体組成物に関する。さらに本発明は、成形体に良好な落錘強度およびシャルピー強度をバランス良く付与し、優れた耐衝撃性を与える、例えば押出成形などによるパイプ・窓枠・継ぎ手などの成形体の製造に好適に使用しうる塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに本発明は、落錘強度およびシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れた成形体に関する。

## 【0002】

## 【従来技術】

従来、塩化ビニル系樹脂の耐衝撃性を改良するための強化剤としては、ブタジエン系ゴムにメチルメタクリレート、スチレンなどをグラフト重合させた、いわゆるMBS樹脂などが開発されており、また該MBS樹脂などを用いる方法の他にも、塩化ビニル系樹脂の耐衝撃性を改良する方法について種々検討されてきている。

## 【0003】

しかしながら、近年、塩化ビニル系樹脂の利用分野においては、実用強度との関係から様々な評価方法で高い耐衝撃強度を有することが要求されており、例えばパイプにおいては、運搬したり、地中に埋めたりする際の打撃による破損に対応しうる落錘強度と、傷が生じ、衝撃が起こる際の傷部のノッチ効果による容易な破損に対応しうるシャルピー強度との両方に優れることが必要とされてきている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、成形体に耐衝撃性を付与する目的で塩化ビニル系樹脂に配合して用いられ、落錘強度およびシャルピー

強度を良好なバランスで発現させうる樹脂改質剤を提供することを目的とする。  
 さらに本発明は、得られる成形体の落錘強度およびシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを目的とする。さらに本発明は、落錘強度およびシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れた成形体を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 5 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定の粒子径分布を有するグラフト共重合体を用いることにより上記の課題を達成できることを見だし、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、

ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体 (a-1) 50～100重量%、芳香族ビニル単量体 (a-2) 0～50重量%、単量体 (a-1) および単量体 (a-2) と共重合可能なビニル単量体 (a-3) 0～20重量%、ならびに多官能性単量体 (a-4) 0～5重量%からなる単量体混合物 (a) を重合して得られる重合体であって、ガラス転移温度が0℃以下であるゴム状重合体 (a') 50～90重量%をコア層として含み、メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) 10～100重量%、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) 0～60重量%、芳香族単量体 (b-3) 0～90重量%、シアン化ビニル単量体 (b-4) 0～25重量%ならびにメタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1)、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2)、単量体 (b-3) および単量体 (b-4) と共重合可能なビニル単量体 (b-5) 0～20重量%からなる単量体混合物 (b) を重合して得られる重合体 (b') 10～50重量%をシェル層として含むコア-シェル型のグラフト共重合体であって、平均粒子径が0.15μm以上のグラフト共重合体 (A) と、  
 前記ゴム状重合体 (a') 50～90重量%をコア層として含み、前記重合体 (b') 10～50重量%をシェル層として含むコア-シェル型のグラフト共重合体であって、平均粒子径が0.03～0.13μmのグラフト共重合体 (B) を

含有してなり、

前記グラフト共重合体(A)のグラフト共重合体(A)と前記グラフト共重合体(B)との合計量に対する割合： $(A) / ((A) + (B))$ が5重量%以上50重量%未満であることを特徴とするグラフト共重合体組成物(請求項1)、

グラフト共重合体(A)のグラフト共重合体(A)とグラフト共重合体(B)との合計量に対する割合： $(A) / ((A) + (B))$ が10~40重量%である請求項1記載のグラフト共重合体組成物(請求項2)、

グラフト共重合体(A)のグラフト共重合体(A)とグラフト共重合体(B)との合計量に対する割合： $(A) / ((A) + (B))$ が15~35重量%である請求項1記載のグラフト共重合体組成物(請求項3)、

グラフト共重合体(A)の平均粒子径が0.16 $\mu$ mから0.5 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1記載のグラフト共重合体組成物(請求項4)、

グラフト共重合体(A)の平均粒子径が0.17 $\mu$ mから0.28 $\mu$ mであることを特徴とする請求項4記載のグラフト共重合体組成物(請求項5)、

グラフト共重合体(B)の平均粒子径が0.05~0.12 $\mu$ mである請求項1記載のグラフト共重合体組成物(請求項6)、

単量体混合物(a)に含まれる、ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)に含まれるブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの合計量を100重量%として、該ブタジエン単量体の割合が0~25重量%であり、該アクリル酸アルキルエステル単量体の割合が75~100重量%である請求項1記載のグラフト共重合体組成物(請求項7)、

単量体混合物(a)に含まれる、ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)に含まれるブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの合計量を100重量%として、該ブタジエン単量体の割合が0重量%であり、アクリル酸アルキルエステル単量体の割合が100重量%である請求項7記載のグラフト共重合体組成物(請求項8)、

単量体混合物(a)に含まれる芳香族ビニル単量体(a-2)の割合が0重量%である請求項1記載のグラフト共重合体組成物(請求項9)、

単量体混合物(a)に含まれるビニル単量体(a-3)の割合が0重量%であ



る請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物（請求項 1 0）、

単量体混合物（a）に含まれる多官能性単量体（a-4）の割合が 0. 1～3 重量%である請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物（請求項 1 1）、

単量体混合物（b）に含まれるメタクリル酸アルキルエステル単量体（b-1）に、メチルメタクリレート単量体を 6 0～1 0 0 重量%の割合で含ませて用いることを特徴とする請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物（請求項 1 2）、

単量体混合物（b）に含まれるメタクリル酸アルキルエステル単量体（b-1）に、メチルメタクリレート単量体を 8 0～1 0 0 重量%の割合で含ませて用いることを特徴とする請求項 1 2 記載のグラフト共重合体組成物（請求項 1 3）、

単量体混合物（b）に含まれるメタクリル酸アルキルエステル単量体（b-1）の割合が 6 0～1 0 0 重量%であり、アクリル酸アルキルエステル単量体（b-2）の割合が 0～4 0 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物（請求項 1 4）、

単量体混合物（b）に含まれる芳香族ビニル単量体（b-3）の割合が 0～1 0 重量%である請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物（請求項 1 5）、

単量体混合物（b）に含まれる芳香族ビニル単量体（b-3）の割合が 0 重量%である請求項 1 5 記載のグラフト共重合体組成物（請求項 1 6）、

単量体混合物（b）に含まれるシアン化ビニル単量体（b-4）の割合が 0 重量%である請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物（請求項 1 7）、

単量体混合物（b）に含まれるビニル単量体（b-5）の割合が 0 重量%である請求項 1 記載のグラフト共重合体組成物（請求項 1 8）、

請求項 1 に記載のグラフト共重合体組成物 1～3 0 重量%と塩化ビニル系樹脂（C）9 9～7 0 重量%からなる塩化ビニル系樹脂組成物（請求項 1 9）及び

請求項 1 9 に記載の塩化ビニル系樹脂組成物を成形してなる成形体（請求項 2 0）に関する。

【0 0 0 7】

【発明の実施の形態】

本発明のグラフト共重合体組成物は、前記したように、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体（a-1）5 0～1 0 0 重量%、芳香

族ビニル単量体 (a-2) 0~50 重量%、単量体 (a-1) および単量体 (a-2) と共重合可能なビニル単量体 (a-3) 0~20 重量%、ならびに多官能性単量体 (a-4) 0~5 重量%からなる単量体混合物 (a) を重合して得られる重合体であって、ガラス転移温度が 0℃以下であるゴム状重合体 (a') 50~90 重量%をコア層として含み、メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) 10~100 重量%、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) 0~60 重量%、芳香族ビニル単量体 (b-3) 0~90 重量%、シアン化ビニル単量体 (b-4) 0~25 重量%ならびにメタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1)、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2)、芳香族ビニル単量体 (b-3) およびシアン化ビニル単量体 (b-4) と共重合可能なビニル単量体 (b-5) 0~20 重量%からなる単量体混合物 (b) の重合体 (b') 10~50 重量%をシェル層として含むコア-シェル型のグラフト共重合体であって、平均粒子径が 0.15  $\mu\text{m}$  以上のグラフト共重合体 (A) と、

前記ゴム状重合体 (a') 50~90 重量%をコア層として含み、前記重合体 (b') 10~50 重量%をシェル層として含むコア-シェル型のグラフト共重合体であって、平均粒子径が 0.03~0.13  $\mu\text{m}$  のグラフト共重合体 (B) を含有してなり、

前記グラフト共重合体 (A) のグラフト共重合体 (A) と前記グラフト共重合体 (B) との合計量に対する割合: (A) / ((A) + (B)) が 5 重量%以上 50 重量%未満であることを特徴とするものである。

#### 【0008】

本発明においては、耐衝撃改良剤として特定の相異なる平均粒子径を有する 2 種類のグラフト共重合体がいわれていることに大きな特徴の 1 つがあり、成形体によるエネルギー吸収に重要な働きをするクレーズと剪断降伏とが十分に起こるという点から、落錘強度およびシャルピー強度のバランスを良好にすることができると考えられる。

#### 【0009】

本発明に用いられるグラフト共重合体 (A) は、ガラス転移温度が 0℃以下のゴム状重合体 (a') をコア層として含み、重合体 (b') をシェル層として含

むコア-シェル型のグラフト共重合体である。前記グラフト共重合体(A)のコア層を形成するゴム状重合体(a')は1層のみの層構造を有するものであってよく、もしくは2層以上の多層構造を有するものであってよい。同様にシェル層を形成する重合体(b')も1層のみの層構造を有するものであってよく、もしくは2層以上の多層構造を有するものであってよい。通常前記グラフト共重合体(A)は、前記ゴム状重合体(a')と単量体混合物(b)とをグラフト共重合させて得られるものであり、多くの場合前記ゴム状重合体(a')を固形分として含むゴムラテックス(a'')存在下で単量体混合物(b)をグラフト共重合させて得られるものである。

## 【0010】

前記ゴム状重合体(a')は、ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)、芳香族ビニル単量体(a-2)、ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)および芳香族ビニル単量体(a-2)と共重合可能なビニル単量体(a-3)(以下、共重合性ビニル単量体(a-3)という)、ならびに多官能性単量体(a-4)を含む単量体混合物(a)を重合して得られる重合体である。該単量体混合物(a)を例えば乳化重合させることによってゴム状重合体(a')を含むゴムラテックス(a'')を得ることができる。乳化重合法により前記ゴム状重合体(a')を得た場合には、該ゴム状重合体(a')は水性媒体中に分散されたゴムラテックス(a'')の状態のままで単量体混合物(b)とのグラフト共重合に用いることができる。

## 【0011】

前記ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)のブタジエンとしては、通常1, 3-ブタジエンが用いられる。前記アクリル酸アルキルエステルは、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度の改良効果を損なうことなく耐候性を向上させる成分である。前記アクリル酸アルキルエステルの代表例としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルを挙げ

ることができるが、これらに限定されるものではない。これらブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0012】

前記ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)の使用量は、最終的に得られる成形体の耐衝撃性を充分に向上させるために、ゴム状重合体(a')を得る際の重合成分全量の50～100重量%である。

## 【0013】

前記ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)に含まれるブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの割合は、特に限定されないが、最終的に得られる成形体に高度な耐候性を付与する場合には、該ブタジエンと該アクリル酸アルキルエステルの合計量を100重量%として、該ブタジエンが0～25重量%であって該アクリル酸アルキルエステルが75～100重量%とすることが好ましく、より好ましい割合は該ブタジエン0～12重量%であって該アクリル酸アルキルエステル88～100重量%であり、最も好ましい割合は該ブタジエン0重量%であって該アクリル酸アルキルエステル100重量%である。

## 【0014】

前記芳香族ビニル単量体(a-2)は、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の透明性を向上させる作用を有し、グラフト共重合体(A)の屈折率と、用いる塩化ビニル系樹脂(C)の屈折率との差がなるべく小さくなるように調整する際に用いられる成分である。前記芳香族ビニル単量体(a-2)の代表例としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これら芳香族ビニル単量体は単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0015】

前記芳香族ビニル単量体(a-2)の使用量は、相対的に前記ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)の使用量が少なくな

り、所望のゴム状重合体 (a') が得られにくくなる恐れを小さくするために、ゴム状重合体 (a') を得る際の重合成分全量の 0~50 重量%であるが、透明性を必要としない場合もしくは耐衝撃強度を重要視する場合には 0~25 重量%とすることが好ましく、0 重量%とすることが最も好ましい。

## 【0016】

前記共重合性ビニル単量体 (a-3) は、グラフト共重合体 (A) と塩化ビニル系樹脂 (C) との相溶性の微調整を行うために用いられる成分である。前記ビニル単量体 (a-3) の代表例としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体や、4-ヒドロキシブチルアクリレートなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらビニル単量体は単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0017】

前記共重合性ビニル単量体 (a-3) の使用量は、相対的に前記ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体 (a-1) の使用量が少なくなり、所望のゴム状重合体 (a') が得られにくくなる恐れを小さくするために、ゴム状重合体 (a') を得る際の重合成分全量の 0~20 重量%であるが、好ましくは 0~10 重量%、より好ましくは 0 重量%である。

## 【0018】

前記多官能性単量体 (a-4) は、得られるゴム状重合体 (a') 中に架橋構造を形成させるために用いられる成分である。前記多官能性単量体 (a-4) の代表例としては、例えばジビニルベンゼン、アリルアクリレート、アリルメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記多官能性単量体 (a-4) としてはほかに、マクロマーと呼ばれる両末端にラジカル重合可能な官能基を有する分子、例えば  $\alpha$ ,  $\omega$ -ジメタクリロイロキシポリオキシエチレンなどを用いることもできる。これら多官能性単量体は単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0019】

前記多官能性単量体 (a-4) の使用量は、相対的に前記ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体 (a-1) の使用量が少なくなり、

所望のゴム状重合体 (a') が得られにくくなる恐れを小さくするために、ゴム状重合体 (a') を得る際の重合成分全量の 0~5 重量%であり、好ましくは 0.1~3 重量%である。

## 【0020】

前記ゴム状重合体 (a') を得る方法には特に限定がなく、前記ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体 (a-1)、芳香族ビニル単量体 (a-2)、ビニル単量体 (a-3)、ならびに多官能性単量体 (a-4) をそれぞれ所望量含有した単量体混合物 (a) に、水性媒体、重合開始剤、乳化剤などを配合し、例えば通常の乳化重合法によって重合させ、ゴムラテックス (a'') に含有させた状態で得る方法などを採用することができる。

## 【0021】

前記ゴム状重合体 (a') を得る際の、前記単量体混合物 (a) の添加および重合は、一段階で行っても良く、また多段階で行っても良く、特に限定がない。前記単量体混合物 (a) の添加は、まとめて一括で添加して良く、連続して添加しても良く、二段階以上に分けてそれらの組み合わせで添加を行っても良く、特に限定がない。

## 【0022】

前記単量体混合物 (a) は、前述のごとく前記ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体 (a-1)、芳香族ビニル単量体 (a-2)、共重合性ビニル単量体 (a-3)、ならびに多官能性単量体 (a-4) のそれぞれ所望量をあらかじめ混合する方法以外に、水性媒体、開始剤、乳化剤などがあらかじめ導入された反応容器中に、前記ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体 (a-1)、芳香族ビニル単量体 (a-2)、ビニル単量体 (a-3)、ならびに多官能性単量体 (a-4) のそれぞれ所望量をおのの別々に、あるいはそれらのいくつかの組み合わせで別々に導入し、反応容器中で攪拌混合して、ミセルの形で得ることもできる。この場合にも、反応容器内で重合開始可能な条件に移行することにより、例えば通常の乳化重合法によって単量体混合物 (a) を重合させ、ゴムラテックス (a'') に含有させた状態でゴム状重合体 (a') を得ることができる。

【0023】

かくして得られるゴム状重合体 (a') のガラス転移温度は、最終的に得られる成形体に大きな変形速度が加えられた場合であっても充分に変形することができるようにするために、0℃以下、好ましくは-30℃以下とされる。

【0024】

前記単量体混合物 (b) は、メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1)、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2)、芳香族ビニル単量体 (b-3)、シアン化ビニル単量体 (b-4) ならびにメタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1)、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2)、芳香族ビニル単量体 (b-3) およびシアン化ビニル単量体 (b-4) と共重合可能なビニル単量体 (b-5) (以下、共重合性ビニル単量体 (b-5) という) からなるものである。

【0025】

前記メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) は、グラフト共重合体 (A) と塩化ビニル系樹脂 (C) との接着性を向上させ、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を向上させるために用いられる成分である。前記メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) の代表例としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどの炭素数1~5のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらメタクリル酸アルキルエステルは単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0026】

前記メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) の使用量は、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を充分に向上させるために、単量体混合物 (b) 全量の10~100重量%である。

【0027】

前記メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) に、メチルメタクリレートを、好ましくは60~100重量%、より好ましくは80~100重量%の割合で含ませて用いることにより、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を特に良

好に発現させることができる。

【0028】

前記アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) は、グラフト共重合体 (A) のシエル層の軟化温度を調整することによって、最終的に得られる成型体中におけるグラフト共重合体の塩化ビニル系樹脂 (C) 中への良好な分散を促進し、成形体の耐衝撃強度を良好に発現させるために用いられる成分である。前記アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) の代表例としては、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数2~12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらメタクリル酸アルキルエステルは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0029】

前記アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) の使用量は、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) の使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が充分に向上されにくくなる恐れを小さくするために、単量体混合物 (b) 全量の0~60重量%である。

【0030】

グラフト共重合体 (A) と塩化ビニル系樹脂 (C) との接着性を十分に維持しながら、同時にバランス良く、最終的に得られる成形体中におけるグラフト共重合体の塩化ビニル系樹脂 (C) 中への良好な分散を達成するために、単量体混合物 (b) に含まれるメタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) とアクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) の合計量を100重量%として、該メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) の割合を60~100重量%、該アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2) の割合を0~40重量%とすることが好ましい。

【0031】

前記芳香族ビニル単量体 (b-3) は、最終的に得られる成形体の透明性を向上させる作用を有し、グラフト共重合体 (A) の屈折率と、用いる塩化ビニル系樹脂 (C) の屈折率との差がなるべく小さくなるように調整する際に用いられる



成分である。前記芳香族ビニル単量体 (b-3) の代表例としては、例えば前記芳香族ビニル単量体 (a-2) の代表例として例示された単量体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら芳香族ビニル単量体は単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0032】

前記芳香族ビニル単量体 (b-3) の使用量は、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) の使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が充分に向上されにくくなる恐れを小さくするために、単量体混合物 (b) 全量の0~90重量%であり、好ましくは0~10重量%、より好ましくは0重量%である。

## 【0033】

前記シアン化ビニル単量体 (b-4) は、グラフト共重合体 (A) と塩化ビニル系樹脂 (C) との相溶性の微調整を行うために用いられる成分である。前記シアン化ビニル単量体 (b-4) の代表例としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらシアン化ビニル単量体は単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0034】

前記シアン化ビニル単量体 (b-4) の使用量は、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1) の使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が充分に向上されにくくなる恐れを小さくするために、単量体混合物 (b) 全量の0~25重量%であるが、より好ましくは0重量%である。

## 【0035】

前記ビニル単量体 (b-5) は、塩化ビニル系樹脂組成物の成形時の加工性の調整などのために用いられる成分である。前記ビニル単量体 (b-5) の代表例としては、例えばメチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらビニル単量体は単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0036】

共重合性ビニル単量体 (b-5) の使用量は、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステルの使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されにくくなる恐れを小さくするために、単量体混合物 (b) 全量の 0 ~ 20 重量% であり、好ましくは 0 ~ 10 重量%、より好ましくは 0 重量% である。

## 【0037】

本発明に用いられるグラフト共重合体 (A) は、前記ゴム状重合体 (a') と単量体混合物 (b) とをグラフト共重合させて得られるものである。単量体混合物 (b) はグラフト共重合の結果として重合体 (b') を与える。

## 【0038】

前記ゴム状重合体 (a') および単量体混合物 (b) の使用量は、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を十分に向上させるためには、ゴム状重合体 (a') が 50 重量% 以上、好ましくは 60 重量% 以上、すなわち単量体混合物 (b) が 50 重量% 以下、好ましくは 40 重量% 以下となるようにし、またグラフト共重合体 (A) と塩化ビニル系樹脂 (C) との接着性が失われて本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されない恐れを無くすためには、ゴム状重合体 (a') が 90 重量% 以下、好ましくは 87 重量% 以下、すなわち単量体混合物 (b) が 10 重量% 以上、好ましくは 13 重量% 以上となるようにする。

## 【0039】

前記グラフト共重合体 (A) を得る方法には特に限定がなく、前記のごとく調製したガラス転移温度が 0℃ 以下のゴム状重合体 (a') を含むゴムラテックス (a'') に、メタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1)、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2)、芳香族ビニル単量体 (b-3)、シアン化ビニル単量体 (b-4) および共重合性ビニル単量体 (b-5) をそれぞれ所望量含有した単量体混合物 (b) を添加し、重合開始剤などを配合して通常の重合法によって重合させ、グラフト共重合体ラテックスから粉末状のグラフト共重合体を得る方法などを採用することができる。

## 【0040】

なお、前記単量体混合物(b)の添加および重合は、一段階で行ってもよく、多段階で行ってもよく、特に限定がない。前記単量体混合物(b)の添加は、まとめて一括で添加して良く、連続して添加しても良く、二段階以上に分けてそれらの組み合わせで添加を行っても良く、特に限定がない。

## 【0041】

かくして得られるグラフト共重合体(A)の平均粒子径は、シャルピー強度に重要な働きをするクレーズを十分に発生させるために $0.15\mu\text{m}$ 以上であり、上限は設定するものではないが、 $0.16\mu\text{m}$ 以上であって、かつグラフト共重合体(A)の合成に要する時間や収率を考慮して $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.17\mu\text{m}$ 以上であって、かつ $0.28\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

## 【0042】

なお、前記平均粒子径が $0.15\mu\text{m}$ 以上のグラフト共重合体(A)を得るには、例えばあらかじめ $0.15\mu\text{m}$ 程度以上の平均粒子系を有する前記ゴム状重合体(a')を含むゴムラテックス(a'')を用いてもよく、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 程度以下の前記ゴム状重合体(a')を含むゴムラテックス(a'')を、酸や塩などによって肥大させてもよく、特に限定がない。

## 【0043】

本発明に用いられるグラフト共重合体(B)は、前記グラフト共重合体(A)の場合と同様に、通常、コア成分として含まれる前記ゴム状重合体(a')と、グラフト重合の結果シェル成分である重合体(b')を形成する単量体混合物(b)とを、グラフト重合させて得られるコア-シェル型のグラフト共重合体であり、多くの場合前記ゴム状重合体(a')を固形分として含むゴムラテックス(a'')存在下で単量体混合物(b)を重合させて得られるものである。

## 【0044】

前記ゴム状重合体(a')としては、前記グラフト共重合体(A)を得る際に用いられるものと同様に、前記例示したブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルの単量体(a-1)、芳香族ビニル単量体(a-2)、ビニル単量体(a-3)および多官能性単量体(a-4)をそれぞれ前記使用量の範囲内

で所望量含有した重合成分に、重合開始剤、乳化剤などを配合し、例えば通常の乳化重合法によって重合させて得られたものなどが用いられる。乳化重合法により前記ゴム状重合体 (a') を得た場合には、該ゴム状重合体 (a') は水性媒体中に分散されたゴムラテックス (a'') の状態のままで単量体混合物 (b) とのグラフト共重合に用いることができる。

## 【0045】

前記ゴム状重合体 (a') を得る際の、前記単量体混合物 (a) の添加および重合は、グラフト共重合体 (A) を得る際と同様に、一段階で行っても良く、多段階で行っても良く、特に限定がない。前記単量体混合物 (a) の添加は、まとめて一括で添加して良く、連続して添加しても良く、また二段階以上に分けてそれらの組み合わせで添加を行っても良く、特に限定がない。

## 【0046】

かくして得られるゴム状重合体 (a') のガラス転移温度は、最終的に得られる成形体に大きな変形速度が加えられた場合であっても充分に変形することができるようにするために、0℃以下、好ましくは-30℃以下である。

## 【0047】

前記単量体混合物 (b) としても、前記グラフト共重合体 (A) を得る際に用いられるものと同様に、前記例示したメタクリル酸アルキルエステル単量体 (b-1)、アクリル酸アルキルエステル単量体 (b-2)、芳香族ビニル単量体 (b-3)、シアン化ビニル単量体 (b-4) および共重合性ビニル単量体 (b-5) がそれぞれ前記使用量の範囲内で所望量用いられる。

## 【0048】

前記ゴム状重合体 (a') および単量体混合物 (b) の使用量は、前記グラフト共重合体 (A) を得る場合と同様に、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を充分に向上させるためには、ゴム状重合体 (a') が50重量%以上、好ましくは60重量%以上、すなわち単量体混合物 (b) が50重量%以下、好ましくは40重量%以下となるようにし、またグラフト共重合体 (A) と塩化ビニル系樹脂 (C) との接着性が失われて本発明の塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上さ

れない恐れを無くすためには、ゴム状重合体 (a') が 90 重量%以下、好ましくは 87 重量%以下、すなわち単量体混合物 (b) が 10 重量%以上、好ましくは 13 重量%以上となるようにする。

## 【0049】

前記グラフト共重合体 (B) を得る方法には特に限定がなく、前記グラフト共重合体 (A) の場合と同様に、前記のごとく調整したガラス転移温度が 0℃以下のゴム状重合体 (a') を含むゴムラテックス (a'') に単量体混合物 (b) を添加し、重合開始剤などを配合して通常の重合法によって重合させ、グラフト共重合体ラテックスから粉末状のグラフト共重合体を得る方法などを採用することができる。

## 【0050】

なお、前記単量体混合物 (b) の添加および重合は、一段階で行ってもよく、また多段階で行ってもよく、特に限定がない。前記単量体混合物 (b) の添加は、まとめて一括で添加して良く、連続して添加しても良く、二段階以上に分けてそれらの組み合わせで添加を行っても良く、特に限定がない。

## 【0051】

かくして得られるグラフト共重合体 (B) の平均粒子径は、安定的に製造するためには、 $0.03\mu\text{m}$ 以上、好ましくは  $0.05\mu\text{m}$ 以上であり、また落錘強度に重要な剪断降伏を起こしやすくする小さい粒子間距離を保持するためには、 $0.13\mu\text{m}$ 以下、好ましくは  $0.12\mu\text{m}$ 以下である。

## 【0052】

なお、前記平均粒子径が  $0.03\sim 0.13\mu\text{m}$  のグラフト共重合体 (B) を得るには、例えばあらかじめ  $0.03\sim 0.13\mu\text{m}$  程度の平均粒子径を有するゴム状重合体 (a') を用いてもよく、酸や塩などによって粒子径を調整してもよく、特に限定はない。

## 【0053】

本発明のグラフト共重合体組成物は、前記グラフト共重合体 (A) とグラフト共重合体 (B) を含有してなるものである。前記グラフト共重合体 (A) とグラフト共重合体 (B) との割合 (重量比) : グラフト共重合体 (A) / グラフト共

重合体 (B) は、延性的な破壊の評価の代表例である落錘強度と、脆性的な破壊の評価の代表例であるシャルピー強度とを、得られる塩化ビニル系樹脂組成物にバランスよく付与するために、50/50未満であって5/95以上、好ましくは40/60以下であって10/90以上、より好ましくは35/65以下であって15/85以上である。

## 【0054】

かかる割合にせしめられたグラフト共重合体 (A) およびグラフト共重合体 (B) を含有するグラフト共重合体組成物は、塩化ビニル系樹脂用の耐衝撃改良剤として用いることができる。

## 【0055】

本発明のグラフト共重合体組成物を得る方法には特に限定がなく、例えば前記グラフト共重合体 (A) を含むラテックスと前記グラフト共重合体 (B) を含むラテックスを、おのおの所望量混合した後に、酸もしくは塩で凝固させ、熱処理、脱水処理、乾燥処理するなどして、あるいは噴霧乾燥処理して、あるいは凝固させた後脱水処理し、融解するなどして、粉体もしくはペレットなどとして得ることができ、また前記グラフト共重合体 (A) を含むラテックスと前記グラフト共重合体 (B) を含むラテックスを、おのおの個別に、酸もしくは塩で凝固させ、熱処理、脱水処理、乾燥処理するなどして、あるいは噴霧乾燥処理して、あるいは凝固させた後脱水処理し、融解するなどして、粉体もしくはペレットなどとした後に、おのおのの所望量を混合することにより得ることができる。すなわち、前記グラフト共重合体 (A) と前記グラフト共重合体 (B) の混合は、それらのラテックス同士、またはラテックスを凝固して得たスラリー同士、あるいはおのおのから個別に単離した粉体同士を混合する方法で行って良く、またそれらグラフト共重合体のいずれか一方を含むラテックスを凝固したのち、他方を含むラテックスを添加し、さらに凝固を進行させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理する方法で行っても良い。

## 【0056】

しかしながら、0.15  $\mu\text{m}$  以上の平均粒子径であるゴム状重合体 ( $a'$ ) を含むゴムラテックス ( $a''$ ) と、0.13  $\mu\text{m}$  以下の平均粒子径であるゴム状重

合体 (a') を含むゴムラテックス (a'') とを、それぞれ所望量混合した後に、単量体混合物 (b) をグラフト共重合する方法は、グラフト共重合時における単量体混合物 (b) の、各粒子径のゴム状重合体 (a') への分配量を制御することが困難であり、結果として所望のグラフト共重合体を得ることが困難なために、本発明のグラフト共重合体組成物を得る方法としては適さない。

## 【0057】

本発明のグラフト共重合体組成物には、必要に応じ、安定剤や充填剤、顔料などに代表されるその他の添加剤を含めることができるが、その場合にも前記グラフト共重合体 (A) と前記グラフト共重合体 (B) の割合は、前記した通りにする。

## 【0058】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、前記したように、前記グラフト共重合体 (A) と、前記グラフト共重合体 (B)、ならびに塩化ビニル系樹脂 (C) を含有してなるものである。本発明に用いられる塩化ビニル系樹脂 (C) とは、塩化ビニルホモポリマーの樹脂であっても良く、塩化ビニル単量体と、塩化ビニル単量体と共重合可能な他の単量体との共重合体からなる樹脂であっても良く、また、塩化ビニル樹脂と他の重合体からなる樹脂のブレンドであっても良く、限定するものではないが、塩化ビニル単量体由来の重合単位を全重合単位中に 70 重量 % 以上含む。なお、前記塩化ビニル系樹脂の平均重合度は、成形時の加工性を考慮すると、600~1500 程度であることが好ましい。

## 【0059】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に用いられる前記グラフト共重合体 (A) とグラフト共重合体 (B) との割合 (重量比) : [グラフト共重合体 (A) / グラフト共重合体 (B)] は、前記グラフト共重合体組成物と同様に、延性的な破壊の評価の代表例である落錘強度と、脆性的な破壊の評価の代表例であるシャルピー強度とを、該塩化ビニル系樹脂組成物にバランスよく付与するために、50/50 未満であって 5/95 以上、好ましくは 40/60 以下であって 10/90 以上、より好ましくは 35/65 以下であって 15/85 以上であり、前記グラフト共重合体 (A) およびグラフト共重合体 (B) の合計量のグラフト共重合体

(A)とグラフト共重合体(B)ならびに塩化ビニル系樹脂(C)との合計量に対する割合(重量比):  $\{(A) + (B)\} / \{(A) + (B) + (C)\}$  は、該塩化ビニル系樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を適正に発現させながら、同時に適度な剛性を維持してたわみなどの変形を防ぐために、1~30重量%、好ましくは1.2~25重量%、より好ましくは1.5~20重量%である。

## 【0060】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得る方法には特に限定がなく、例えばそれぞれ前記範囲内で適宜使用量を調整したグラフト共重合体(A)、グラフト共重合体(B)および塩化ビニル系樹脂(C)、ならびに必要に応じてそのほかの添加剤を、例えばブレンダーなどを用いて混合する方法などを採用することができ、場合によってはブレンダーなどを用い、90~140℃程度まで昇温させながら混合したのち、冷却する方法などを採用することができる。

## 【0061】

なお、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得るにあたっては、あらかじめグラフト共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)を前記のごとく混合させて得た、前記グラフト共重合体組成物と、塩化ビニル系樹脂(C)を混合して良く、あるいは、個別に粉体あるいはペレットなどとして単離されたグラフト共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)の両方と、塩化ビニル系樹脂(C)とを、同時に混合しても良く、あるいは個別に粉体あるいはペレットなどとして単離されたグラフト共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)のいずれか一方と、塩化ビニル系樹脂(C)とを混合した後に、グラフト共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)の他方を混合しても良い。

## 【0062】

なお、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、グラフト共重合体(A)、グラフト共重合体(B)および塩化ビニル系樹脂(C)のほかにも、例えば安定剤、滑剤、炭酸カルシウムなどの増量剤、カーボンブラックなどの顔料などの添加剤を、その使用量を適宜調整して用いることができる。

## 【0063】



かくして得られる本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、落錘強度およびシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れたものであるので、例えば通常の押出成形法や射出成形法などにより、例えばパイプ、窓枠、フェンス、ドア、スイッチボックスなどの成形体を製造する際に好適に用いることができる。

## 【0064】

本発明の成形体は、前記塩化ビニル系樹脂組成物を含んでなるものであり、ゆえに、落錘強度およびシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れている。本発明の成形体を得る方法には特に限定がないが、例えば通常の押出成形法や、射出成形法などを用いることができる。本発明の成形体は、例えばパイプ、窓枠、フェンス、ドア、スイッチボックスなど、もしくはそれらを構成する部材としての用に供することができる。

## 【0065】

## 【実施例】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

## 実施例1

水200部（重量部、以下同様）、オレイン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）0.002部、エチレンジアミン四酢酸（以下、EDTAという） $\cdot 2\text{Na}$ 塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.2部、リン酸三カリウム0.2部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、ブチルアクリレート99部、ジビニルベンゼン1部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシサイド0.1部の混合液を50℃で10時間かけて連続添加し、重合開始から2.5時間、5時間、7.5時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.5部を添加し、後重合1時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.08 $\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度-43℃のゴム状重合体を含むゴムラテックス（R-1）を得た。

## 【0066】

ついで、前記ゴムラテックス（R-1）5部（固形分）、水190部、硫酸第一鉄（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）0.0019部、EDTA $\cdot 2\text{Na}$ 塩0.0048

部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.19 部、リン酸三カリウム 0.19 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、ブチルアクリレート 94.05 部、ジビニルベンゼン 0.95 部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.095 部の混合液を 50℃で 9.5 時間かけて連続添加し、重合開始から 2.5 時間、5 時間、7.5 時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム 0.2 部を添加し、後重合 1 時間の後、重合転化率 99%、平均粒子径 0.22  $\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度 -43℃のゴムラテックス (R-2) を得た。

## 【0067】

前記ゴムラテックス (R-2) 240 部 (固形分 80 部)、水 200 部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を 70℃にした。そののち、メチルメタクリレート 18 部、エチルアクリレート 2 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部の混合液を 2 時間 30 分にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.24  $\mu\text{m}$  のグラフト共重合体ラテックス (G-1) を得た。

## 【0068】

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-1) を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (A-1) を得た。

## 【0069】

一方、ゴムラテックス (R-1) 240 部 (固形分 80 部)、水 200 部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部およびホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を 70℃にした。そののち、メチルメタクリレート 18 部、エチルアクリレート 2 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部の混合液を 2 時間 30 分にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.09  $\mu\text{m}$  のグラフト共重合体ラテックス (G-2) を得た。

## 【0070】

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-2) を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (B-1) を得た。

## 【0071】

グラフト共重合体 (A-1) 20重量%とグラフト共重合体 (B-1) 80重量%との混合樹脂6部、ジオクチル錫メルカプチド (勝田化工社製、商品名: TM-188J、安定剤) 1.5部、塩化ビニル樹脂 (鐘淵化学工業社製、商品名: S-1001、平均重合度1100) 100部および (大協化成工業社製、商品名: RX-890、滑剤) 3.5部をブレンダーに投入し、130℃まで昇温させながら混合した後、室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

## 【0072】

得られた塩化ビニル系樹脂組成物を、押出成形機 (東芝機械社製、コニカル成形機 TEC-55DV) を用いて以下の成形条件 (設定温度) で押出成形に供し、幅1インチ (約2.54cm)、肉厚約3mmのパイプを製造した。

## [成形条件 (設定温度)]

(シリンダー)	C1	180℃
	C2	195℃
	C3	195℃
	C4	195℃
(アダプター)		180℃
(ダイ)	D1	185℃
	D2	190℃
	D3	195℃
	D4	200℃
(スクリー)		110℃

次に、得られたパイプの物性として、落錘強度およびシャルピー強度を次の方法に従って調べた。その結果を表1に示す。

## (イ) 落錘強度

20kgの錘を用い、0℃にてこの錘をパイプ上に垂直落下させ、半数破壊高さ  $H_{50}$  (m) を測定した。

## (ロ) シャルピー強度

JIS K7111に記載の方法に準拠してシャルピー強度 ( $\text{kJ/m}^2$ ) を測定した (試験片形状: JIS 1号E・A、幅3mm、サンプル数20の平均値)。

## 実施例2

実施例1において、グラフト共重合体(A-1)20重量%とグラフト共重合体(B-1)80重量%との混合樹脂6部のかわりに、グラフト共重合体(A-1)45重量%とグラフト共重合体(B-1)55重量%との混合樹脂6部を用いた他は実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例1と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

## 実施例3

実施例1と同様にして得られたグラフト共重合体ラテックス(G-1) (グラフト共重合体(A))10重量% (固形分) およびグラフト共重合体ラテックス(G-2) (グラフト共重合体(B))90重量% (固形分) を混合した後、硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体を得た。

## 【0073】

次に、実施例1において、グラフト共重合体(A-1)20重量%とグラフト共重合体(B-1)80重量%との混合樹脂6部のかわりに、前記粉末状のグラフト共重合体6部を用いた他は実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例1と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

## 比較例1

実施例1において、グラフト共重合体(A-1)20重量%とグラフト共重合体(B-1)80重量%との混合樹脂6部のかわりに、グラフト共重合体(B-1)のみを6部用いた他は実施例1と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例1と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

## 比較例 2

実施例 1 において、グラフト共重合体 (A-1) 20 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 80 重量%との混合樹脂 6 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-1) のみを 6 部用いた他は実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 1 と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

## 比較例 3

実施例 1 と同様にして得られたゴムラテックス (R-2) 29 部 (固形分)、水 142 部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.0014 部、EDTA・2Na 塩 0.0036 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.14 部、リン酸三カリウム 0.14 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、ブチルアクリレート 70.29 部、ジビニルベンゼン 0.71 部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド 0.071 部の混合液を 50℃で 7.1 時間かけて連続添加し、重合開始から 2 時間、4 時間、6 時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム 0.08 部を添加し、後重合 1 時間の後、重合転化率 99 重量%、平均粒子径 0.33  $\mu\text{m}$  のゴムラテックス (R-3) を得た。

## 【0074】

前記ゴムラテックス (R-3) 80 部 (固形分)、水 200 部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1 部を混合した後、昇温して混合物の内温を 70℃にした。その後、メチルメタクリレート 18 部、エチルアクリレート 2 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部の混合液を 2 時間 30 分にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.37  $\mu\text{m}$  のグラフト共重合体ラテックス (G-3) を得た。

## 【0075】

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-3) を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理、乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (A-2) を得た。

## 【0076】

次に、実施例 1 において、グラフト共重合体 (A-1) 20 重量%とグラフト

共重合体 (B-1) 80 重量%との混合樹脂 6 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-2) 6 部を用いた他は実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 1 と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

#### 比較例 4

実施例 1 において、グラフト共重合体 (A-1) 20 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 80 重量%との混合樹脂 6 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-1) 60 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 40 重量%との混合樹脂 6 部を用いた他は実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 1 と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

#### 比較例 5

実施例 1 と同様にして得られたゴムラテックス (R-1) 64 部 (固形分)、ゴムラテックス (R-2) 16 部 (固形分)、水 200 部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1 部を混合したのち、昇温して混合物の内温を 70℃にした。そののち、メチルメタクリレート 18 部、エチルアクリレート 2 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 部の混合液を 2 時間 30 分にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径約 0.09  $\mu\text{m}$  のグラフト共重合体ラテックス (G-4) を得た。

#### 【0077】

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-4) を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (A-3) を得た。

#### 【0078】

次に、実施例 1 において、グラフト共重合体 (A-1) 20 重量%とグラフト共重合体 (B-1) 80 重量%との混合樹脂 6 部のかわりに、グラフト共重合体 (A-3) 6 部を用いた他は実施例 1 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 1 と同様にしてパイプを製造し、その物性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

## 実施例4

水200部、オレイン酸ナトリウム0.04部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.001部、エチレンジアミン四酢酸 (以下、EDTAという)  $\cdot 2\text{Na}$  塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部、リン酸三カリウム0.2部、ブタジエン19.8部、ブチルアクリレート79.2部およびジビニルベンゼン1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、内容混合液を50℃にした後、ジ-ブチルパーオキサイド0.1部を添加して重合を開始させた。重合開始から1時間30分、3時間、4時間30分経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.1部を添加し、重合開始から6時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.24  $\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度-56℃のゴム状重合体を含むゴムラテックス (R-4) を得た。

## 【0079】

次いで前記ゴムラテックス (R-4) 210部 (固形分70部)、水200部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.002部、EDTA  $\cdot 2\text{Na}$  塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート25部、ブチルアクリレート3部およびアクリロニトリル2部、クメンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.27  $\mu\text{m}$  のグラフト共重合体ラテックス (G-5) を得た。

## 【0080】

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-5) を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (A-4) を得た。

## 【0081】

一方で、水200部、オレイン酸ナトリウム1.1部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.001部、エチレンジアミン四酢酸 (以下、EDTAという)  $\cdot 2\text{Na}$  塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部、リン酸三カリウム0.2部、ブタジエン19.8部、ブチルアクリレート7

9. 2部およびジビニルベンゼン1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、内容混合液を50℃にした後、ジブチルパーオキサイド0.1部を添加して重合を開始させた。重合開始から1時間30分、3時間、4時間30分経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.3部を添加し、重合開始から6時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.07 $\mu$ m、ガラス転移温度-56℃のゴム状重合体を含むゴムラテックス(R-5)を得た。

## 【0082】

次いで前記ゴムラテックス(R-5)210部(固形分70部)、水200部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.002部、EDTA $\cdot 2\text{Na}$ 塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート25部、ブチルアクリレート3部およびアクリロニトリル2部、クメンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.08 $\mu$ mのグラフト共重合体ラテックス(G-6)を得た。

## 【0083】

得られたグラフト共重合体ラテックス(G-6)を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体(B-2)を得た。

## 【0084】

グラフト共重合体(A-4)30重量%とグラフト共重合体(B-2)70重量%との混合樹脂15部、ジオクチル錫メルカプチド(勝田化工社製、商品名:TM-188J、安定剤)3部、塩化ビニル樹脂(鐘淵化学工業社製、商品名:S-700、平均重合度700)100部、塩化ビニル樹脂用加工助剤(鐘淵化学工業社製、商品名:カネエースPA-20)1部、ポリエチレンワックス(アライドケミカル社製、商品名:AC-6A)2部をブレンダーに投入し、120℃まで昇温させながら混合した後、室温まで冷却して塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

## 【0085】



得られた塩化ビニル系樹脂組成物を、40mm押出機（TABATA社製、HV-40-28）にて造粒し、ペレットを得た。

〔押出条件（設定温度）〕

(シリンダー)	C1	160℃
	C2	170℃
	C3	170℃
	C4	170℃
	C5	170℃
(ダイ)	D1	170℃

得られたペレットを、射出成形機（NISSEI社製、射出成形機FD-150）を用いて次の成形条件（設定温度）にて射出成形に供し、アイゾット試験片（JIS 2号A、幅5mm）および平板（150mm x 100mm x 3mm）を得た。

〔射出成形条件（設定温度）〕

(シリンダー)	C1	170℃
	C2	175℃
	C3	180℃
(ノズル)	NT	180℃
冷却		40℃

次に、得られた成形体の物性として、アイゾット強度および面衝撃強度を次の方法に従って調べた。結果を表2に示す。

(ハ) アイゾット試験

JIS K7110に記載の方法に準拠してアイゾット強度（ $\text{kJ/m}^2$ ）を測定した（サンプル数20の平均値）。

(ニ) 面衝撃試験

ハイ・レート・インパクト・テスター（レオメトリクス社製）、5/8" R撃芯を用い、測定速度5m/秒、測定温度23℃にて平板を打ち抜き、脆性亀裂を有さない破壊サンプルの出現率（以下、延性破壊率と言う。この値が高いものほど高強度であると判定する）を測定した（サンプル数20）。

## 【0086】

なお、表1、2中には、グラフト共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)中のゴム状重合体(a')の含有量(重量%)、ならびにグラフト共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)それぞれの平均粒子径、混合方法(粉末混合は粉末状の共重合体を混合すること、ラテックス混合はグラフト共重合体ラテックスを混合すること、スラリー混合はラテックスを酸または塩にて凝固して得られたスラリー同士を混合することを示す)および配合割合(グラフト共重合体(A)/グラフト共重合体(B)(重量比))もあわせて示す。

## 実施例5

実施例4と同様にして得られたグラフト共重合体ラテックス(G-5)(グラフト共重合体(A))、およびグラフト共重合体ラテックス(G-6)(グラフト共重合体(B))をそれぞれ個別に塩化マグネシウムで凝固させ、凝固スラリー(S-1)および凝固スラリー(S-2)を得た。次に、凝固スラリー(S-1)15部(固形分)と凝固スラリー(S-2)85部(固形分)とを混合した後、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体を得た。

## 【0087】

次に、実施例4において、グラフト共重合体(A-4)30重量%とグラフト共重合体(B-2)70重量%との混合樹脂15部のかわりに、前記粉末状のグラフト共重合体を15部用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイソット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表2に示す。

## 実施例6

実施例4と同様にして得られたグラフト共重合体ラテックス(G-5)(グラフト共重合体(A))35重量%(固形分)、およびグラフト共重合体ラテックス(G-6)(グラフト共重合体(B))65重量%(固形分)を混合した後、塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体を得た。

## 【0088】

次に、実施例4において、グラフト共重合体(A-4)30重量%とグラフト共重合体(B-2)70重量%との混合樹脂15部のかわりに、前記粉末状のグラフト共重合体を15部用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイソット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表2に示す。

## 実施例7

水200部、オレイン酸ナトリウム0.2部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.001部、エチレンジアミン四酢酸(以下、EDTAという)・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部、リン酸三カリウム0.2部、ブタジエン19.8部、ブチルアクリレート79.2部およびジビニルベンゼン1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、内容混合液を50℃にした後、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド0.1部を添加して重合を開始させた。重合開始から1時間30分、3時間、4時間30分経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.15部を添加し、重合開始から6時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.16 $\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度-56℃のゴム状重合体を含むゴムラテックス(R-6)を得た。

## 【0089】

次いで前記ゴムラテックス(R-6)210部(固形分70部)、水200部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート25部、ブチルアクリレート3部およびアクリロニトリル2部、クメンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.18 $\mu\text{m}$ のグラフト共重合体ラテックス(G-7)を得た。

## 【0090】

得られたグラフト共重合体ラテックス(G-7)(グラフト共重合体(A))

30重量%（固形分）と、実施例4と同様にして得られたグラフト共重合体ラテックス（G-6）（グラフト共重合体（B））70重量%（固形分）を混合した後、塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体（A-5）を得た。

## 【0091】

次に、実施例4において、グラフト共重合体（A-4）30重量%とグラフト共重合体（B-2）70重量%との混合樹脂15部のかわりに、前記粉末状のグラフト共重合体を15部用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイゾット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表2に示す。

## 比較例6

実施例4と同様にして得られたゴムラテックス（R-4）210部（固形分70部）、水200部、硫酸第一鉄（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、スチレン30部、クメンハイドロパーオキサイド0.4部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.27 $\mu\text{m}$ のグラフト共重合体ラテックス（G-8）を得た。

## 【0092】

得られたグラフト共重合体ラテックス（G-8）を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体（A-6）を得た。

## 【0093】

一方で、実施例4と同様にして得られたゴムラテックス（R-5）210部（固形分70部）、水200部、硫酸第一鉄（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、スチレン30部、クメンハイドロパーオキサ

イド0.4部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.08  $\mu\text{m}$ のグラフト共重合体ラテックス (G-9) を得た。

## 【0094】

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-9) を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (B-3) を得た。

## 【0095】

次に、実施例4において、グラフト共重合体 (A-4) 30重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70重量%との混合樹脂15部のかわりに、グラフト共重合体 (A-6) 30重量%とグラフト共重合体 (B-3) 70重量%との混合樹脂15部を用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイソット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表2に示す。

## 比較例7

水200部、オレイン酸ナトリウム0.044部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.001部、エチレンジアミン四酢酸 (以下、EDTAという)  $\cdot 2\text{Na}$  塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部、リン酸三カリウム0.2部、ブタジエン12.4部、ブチルアクリレート28部、メチルメタクリレート18.6部、スチレン40部およびジビニルベンゼン1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、内容混合液を50℃にした後、ジブチルパーオキサイド0.1部を添加して重合を開始させた。重合開始から1時間30分、3時間、4時間30分経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.1部を添加し、重合開始から6時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.23  $\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度12℃の重合体を含むラテックス (R-7) を得た。

## 【0096】

次いで前記ラテックス (R-7) 210部 (固形分70部)、水200部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.002部、EDTA  $\cdot 2\text{Na}$  塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合

容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート25部、ブチルアクリレート3部およびアクリロニトリル2部、クメンハイドロパーオキシド0.1部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.26 $\mu$ mのグラフト共重合体ラテックス(G-10)を得た。

## 【0097】

得られたグラフト共重合体ラテックス(G-10)を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体(A-7)を得た。

## 【0098】

一方で、水200部、オレイン酸ナトリウム1.6部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.001部、エチレンジアミン四酢酸(以下、EDTAという) $\cdot 2\text{Na}$ 塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部、リン酸三カリウム0.2部、ブタジエン12.4部、ブチルアクリレート28部、メチルメタクリレート18.6部、スチレン40部およびジビニルベンゼン1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、内容混合液を50℃にした後、ジ-*t*-ブチルパーオキシド0.1部を添加して重合を開始させた。重合開始から1時間30分、3時間、4時間30分経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.3部を添加し、重合開始から6時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.06 $\mu$ m、ガラス転移温度12℃の重合体を含むラテックス(R-8)を得た。

## 【0099】

次いで前記ラテックス(R-8)210部(固形分70部)、水200部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.002部、EDTA $\cdot 2\text{Na}$ 塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート25部、ブチルアクリレート3部およびアクリロニトリル2部、クメンハイドロパーオキシド0.1部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.07 $\mu$ mのグラフト共重合体

ラテックス (G-11) を得た。

【0100】

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-11) を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体 (B-4) を得た。

【0101】

次に、実施例4において、グラフト共重合体 (A-4) 30重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70重量%との混合樹脂15部のかわりに、グラフト共重合体 (A-7) 30重量%とグラフト共重合体 (B-4) 70重量%との混合樹脂15部を用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイソット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表2に示す。

#### 比較例8

次に、実施例4において、グラフト共重合体 (A-4) 30重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70重量%との混合樹脂15部のかわりに、グラフト共重合体 (A-4) 70重量%とグラフト共重合体 (B-2) 30重量%との混合樹脂15部を用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイソット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表2に示す。

#### 比較例9

次に、実施例4において、グラフト共重合体 (A-4) 30重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70重量%との混合樹脂15部のかわりに、グラフト共重合体 (A-4) のみ15部を用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイソット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表2に示す。

#### 比較例10

次に、実施例 4 において、グラフト共重合体 (A-4) 30 重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70 重量%との混合樹脂 15 部のかわりに、グラフト共重合体 (B-2) のみ 15 部を用いた他は実施例 4 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 4 と同様にしてアイソット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例 4 と同様にして調べた。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 1 1

実施例 4 と同様にして得られたゴムラテックス (R-5) 210 部 (固形分 70 部)、水 200 部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム 0.1 部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を 70℃にした。これに塩酸 0.23 部 (1%水溶液) を 1 時間かけて添加した後、水酸化ナトリウム 0.3 部を添加した。そののち、メチルメタクリレート 25 部、ブチルアクリレート 3 部およびアクリロニトリル 2 部、クメンハイドロパーオキシド 0.1 部の混合液を 4 時間にわたって連続添加し、1 時間の後重合を行って平均粒子径 0.24  $\mu\text{m}$  のグラフト共重合体ラテックス (G-12) を得た。

#### 【0102】

得られたグラフト共重合体ラテックス (G-12) を塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体を得た。

#### 【0103】

次に、実施例 4 において、グラフト共重合体 (A-4) 30 重量%とグラフト共重合体 (B-2) 70 重量%との混合樹脂 15 部のかわりに、前記グラフト共重合体 15 部を用いた他は実施例 4 と同様にして塩化ビニル系樹脂組成物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例 4 と同様にしてアイソット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例 4 と同様にして調べた。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 1 2



実施例7と同様にして得られたゴムラテックス(R-6)90部(固形分30部)、水200部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.2部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート58.3部、ブチルアクリレート7部およびアクリロニトリル4.7部、クメンハイドロパーオキサイド0.23部の混合液を9時間にわたって連続添加した。重合開始後3時間、6時間経過後に、オレイン酸ナトリウム0.1部を添加した。1時間の後重合を行って平均粒子径0.25 $\mu\text{m}$ のグラフト共重合体ラテックス(G-13)を得た。

## 【0104】

次いで、実施例4と同様にして得られたゴムラテックス(R-5)90部(固形分30部)、水200部、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.2部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70℃にした。そののち、メチルメタクリレート58.3部、ブチルアクリレート7部およびアクリロニトリル4.7部、クメンハイドロパーオキサイド0.23部の混合液を9時間にわたって連続添加した。重合開始後3時間、6時間経過後に、オレイン酸ナトリウム0.4部を添加した。1時間の後重合を行って平均粒子径0.10 $\mu\text{m}$ のグラフト共重合体ラテックス(G-14)を得た。

## 【0105】

得られたグラフト共重合体ラテックス(G-13)(グラフト共重合体(A))30重量%(固形分)およびグラフト共重合体ラテックス(G-14)(グラフト共重合体(B))70重量%(固形分)を混合した後、塩化マグネシウムで凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体を得た。

## 【0106】

次に、実施例4において、グラフト共重合体(A-4)30重量%とグラフト共重合体(B-2)70重量%との混合樹脂15部のかわりに、前記粉末状のグラフト共重合体15部を用いた他は実施例4と同様にして塩化ビニル系樹脂組成

物を得た。得られた塩化ビニル系樹脂組成物から実施例4と同様にしてアイソット試験片および平板を製造し、それらの物性を実施例4と同様にして調べた。結果を表2に示す。

【0107】

【表1】

グラフト共重合体						バインダーの物性		
グラフト共重合体(A)		グラフト共重合体(B)		混合方法	グラフト共重合体(A) ／グラフト共重合体(B) (重量比)	落離強度 H <sub>50</sub> (m)	シャルピー 強度 (kJ／m <sup>2</sup> )	
	ゴム状重合体 (a')の含有量 (重量%)	平均粒子径 (μm)	ゴム状重合体 (a')の含有量 (重量%)	平均粒子径 (μm)				
実施例 1	80	0.24	80	0.09	粉末混合	20／80	3.40	110
2	80	0.24	80	0.09	粉末混合	45／55	3.10	110
3	80	0.24	80	0.09	ラテックス 混合	10／90	3.50	100
比較例								
1	—	—	80	0.09	—	0／100	3.00	30
2	80	0.24	—	—	—	100／0	1.80	80
3	80	0.37	—	—	—	100／0	1.50	90
4	80	0.24	80	0.09	粉末混合	60／40	2.20	70
5	—	—	80	0.09	—	0／100	2.10	40

【0108】

【表2】

グラフト共重合体					成形体の物性					
	グラフト共重合体(A)	グラフト共重合体(B)	混合方法	グラフト共重合体(A) ノグラフト共重合体(B) (重量比)	特徴	断面膨張率 (圧縮破壊率)	アイソット速度			
	ゴム状重合体 (a <sub>1</sub> )の含有量 (重量%)	平均粒子径 (μm)	ゴム状重合体 (a <sub>2</sub> )の含有量 (重量%)	平均粒子径 (μm)			23℃ (k <sub>1</sub> /m <sup>3</sup> )	0℃ (k <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )		
実施例4	70	0.27	70	0.08	粉末混合	30/70	-	85%	70	11.4
5	70	0.27	70	0.08	スラリー 混合	15/85	-	85%	60	10.2
6	70	0.27	70	0.08	ラテックス 混合	35/65	-	75%	70	11.2
7	70	0.18	70	0.08	ラテックス 混合	30/70	-	85%	65	10.6
比較例 6	70	0.27	70	0.08	粉末混合	30/70	シエルク: ポリスチレン	5%	11	8.9
7	70	0.27	70	0.08	ラテックス 混合	30/70	コブレンのTg:12℃	0%	8.4	8.7
8	70	0.27	70	0.08	粉末混合	70/30	-	35%	50	10.5
9	70	0.27	-	-	-	100/0	-	15%	55	8.5
10	-	-	70	0.08	-	0/100	-	80%	20	8.1
11	70	0.22	-	-	-	0/100	コブレン:軟化大	30%	50	10.1
12	30	0.27	30	0.08	ラテックス 混合	30/70	-	25%	30%	7.6

表1に示された結果から、実施例1～3で得られた本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を成形して製造されたパイプは、比較例1～5のパイプと対比して、いず

れも落錘強度が 3.00 m 以上、シャルピー強度が  $100 \text{ kJ/m}^2$  以上であり、両強度のバランスが良好であることがわかる。

【0109】

また、表 2 に示された結果から、実施例 4 ～ 7 で得られた本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を成形して製造されたアイソット試験片および平板は、比較例 6 ～ 12 のアイソット試験片および平板と対比して、いずれもアイソット強度が  $60 \text{ kJ/m}^2$  (23℃) 以上・ $10 \text{ kJ/m}^2$  (0℃) 以上、面衝撃強度（延性破壊率）が 75 % 以上であり、両強度のバランスが良好であることがわかる。

【0110】

【発明の効果】

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、延性的な破壊の評価の代表例である落錘強度および脆性的な破壊の評価の代表例であるシャルピー強度のバランスが良好であり、耐衝撃性に優れ、例えば押出成形法や射出成形法などによるパイプ、窓枠、継ぎ手、フェンス、ドア、スイッチボックスなどの成形体の製造に好適に使用し得ると言う効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐衝撃性に優れ、パイプ、窓枠、継ぎ手、フェンス、ドア、スイッチボックスなどの製造に好適に使用しうる塩化ビニル系樹脂組成物を提供すること

。

【解決手段】 ガラス転移温度が0℃以下であるゴム状重合体をコア層として含み、メタクリル酸アルキルエステル系重合体をシェル層として含むコア-シェル型のグラフト共重合体であって、平均粒子径が0.15  $\mu\text{m}$ 以上のグラフト共重合体(A)と、前記コア-シェル型のグラフト共重合体であって、平均粒子径が0.03~0.13  $\mu\text{m}$ のグラフト共重合体(B)からなるグラフト共重合体組成物を耐衝撃性改質剤として用いる。

【選択図】 なし

特2000-144397

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社